



Aalborg Universitet

AALBORG UNIVERSITY
DENMARK

Modificiran indeks mašenja (MFI) in stisljivost filtrnega kolaa pri ultrafiltraciji odpadnih oljnih voda

Muric, Arnela; Petrinic, Irena; Christensen, Morten Lykkegaard

Publication date:
2012

Document Version
Early version, also known as pre-print

[Link to publication from Aalborg University](#)

Citation for published version (APA):

Muric, A., Petrinic, I., & Christensen, M. L. (2012). *Modificiran indeks mašenja (MFI) in stisljivost filtrnega kolaa pri ultrafiltraciji odpadnih oljnih voda*. Paper presented at Slovenian Chemical Days 2012, Portorož, Slovenia.
<http://chem-soc.si/en/slovenski-kemijski-dnevi-2012/>

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal -

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at vbn@aub.aau.dk providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Modificiran indeks mašenja (MFI) in stisljivost filtrnega kolača pri ultrafiltraciji odpadnih oljnih voda

Arneta Murić^a, Irena Petrinić^a, Morten Lykkegaard Christensen^b

^aUniverza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija

^bUniverza v Aalborgu, Oddelek za biotehnologijo, kemijo in okoljsko inženirstvo, Sohngaardsholm 57, 9000 Aalborg, Danska.

Povzetek

Oljne odpadne vode so eden od glavnih onesnaževal, ki se pojavljajo v številnih industrijskih področjih in so okolju zelo škodljive. Konvencionalne metode za obdelavo oljnih odpadnih voda, kot so flotacija (DAF), adsorpcija, deemulzifikacija itd. imajo svoje prednosti, vendar nobena ni dovolj učinkovita. Zato se kot obetaven način kaže membranska tehnologija, kjer je veliko možnosti glede uporabe materialov, procesne konfiguracije, procesnih parametrov itd. ki jih izbiramo glede na aplikacijo. Kljub vsem prednostim je glavna pomanjkljivost membranskih filtracij mašenje membran, kar zviša stroške izvedbe in pomembno vpliva na učinkovitost procesa.

V tej študiji je bil modificiran indeks mašenja (MFI) razširjen za izboljšanje in povečanje natančnosti praktično določenega MFI pri ultrafiltraciji oljnih odpadnih voda. Uporabili smo filtracijo s prečnim tokom, pri čemer je bila polimerna membrana (PES) integrirana v cevni modul. Izvedene so bile tudi laboratorijske analize vhodnih odpadnih voda in pridobljenih permeatov, da smo preučevali korelacijo med upornostjo nastalega filtrnega kolača in retenzijo različnih kemijskih parametrov (KPK, TSS, Fe, itd), hkrati pa je bilo pomembno znižanje vsebnosti vseh teh parametrov v permeatih. Pri tem smo ugotovili, da so nastali filtrni kolači stisljivi, njihove upornosti pa zelo podobne za različne parametre, tudi če se vrednosti retenzij povečale.

Ključne besede: odpadne oljne vode, ultrafiltracija, retenzija, mašenje membran, stisljivost kolača.

1. Uvod

Olje in maščobe so pogosta onesnaževala v različnih gospodarskih panogah. Stabilne oljno vodne emulzije nastajajo z uporabo različnih tehnologij. Odpadne vode različnih industrij kot so kovinska, živilska, tekstilna, petrokemična ipd. vsebujejo visoko raven olj in maščob.

V preteklosti so bile uporabljene emulzije pogosto odvajane bodisi v kanalizacijo ali površinske vodne tokove brez predhodne obdelave, kar je povzročalo onesnaževanje okolja in izgubo olj. V zadnjih letih je bilo veliko pozornosti usmerjene na izpuste odpadnih oljnih voda, saj so le-te in olje v vodnih emulzijah dva od glavnih onesnaževal vodnega okolja. Onesnaževanje vode z oljnimi ogljikovodiki je še posebej škodljivo vodnim organizmom. Zato je odstranjevanje olj iz odpadnih voda pomemben vidik nadzora onesnaževanja okolja v številnih industrijah.¹

Odpadne oljne vode vsebujejo olje, vodo, emulgatorje in še veliko kemikalij, ki prispevajo k veliki stabilnosti in težavni obdelavi.

Med postopki vlivljanju v kovinski industriji se oljno vodne emulzije uporabljajo kot maziva in hladilna sredstva v procesih hladnega valjanja jekla. Po uporabi te tekočine postanejo manj učinkovite zaradi

termičnega razpada in onesnaženja s snovmi in delci, zato jih je potrebno redno zamenjati. Tako ustvarjajo odpadni tok, imenovan "izrabljeni oljni fluidi". Emulzije izrabljenih oljnih fluidov so ena največjih količin odpadnih oljnih voda, ki nastajajo v kovinski industriji.

Glede na specifičnost aplikacij so lahko oljno vodne emulzije sestavljene iz največ 95 % vode, ostalih 5 % pa je kompleksna zmes, ki vsebuje različne vrste olj (mineralna, živalska, rastlinska in sintetična), alkohole in veziva, emulgatorje, korozijske inhibitorje, protipenilce in sredstva za delovanje pod ekstremnimi tlaki.

Obdelava in predelava izrabljenih vode in olj iz odpadnih oljnih voda ima velik okoljski in gospodarski pomen.

2. Obdelava odpadnih oljnih voda

Obdelava odpadnih oljnih voda se lahko izvaja z veliko znanimi in široko sprejetimi tehnikami. Konvencionalni pristopi za obdelavo odpadnih oljnih voda vključujejo gravitacijsko separacijo, flotacijo, deemulzifikacijo, koagulacijo/flokulacijo ipd.² Te metode niso učinkovite pri odstranjevanju manjših kapljic olja in emulzij.³ Membranska tehnologija je postala napredna separacijska tehnologija v zadnjih 30 letih in je se uveljavlja kot vedno bolj obetaven proces. Membranski procesi kot so mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) in reverzna osmoza (RO) se vse pogosteje uporabljajo za obdelavo odpadnih oljnih voda, predvsem v aplikacijah, kjer je vrednost predelanega materiala visoka ali v aplikacijah, kjer so visoki prihranki zaradi zmanjšanih količin odpadkov.⁴

Pri ločevanju olja in vode z ultrafiltracijo emulzija, ki vsebuje kapljice olja, s premerom manj kot 5 μm , kroži skozi ultrafilter z vodo-prepustno porozno membrano, katere pore imajo premer približno 0,01 μm . Procesi obdelave, ki vključujejo postopek ultrafiltracije imajo veliko prednosti, saj je postopek energijsko varčen, čistilne naprave so majhne po velikosti in po obdelavi voda večinoma ne vsebuje več olja. Poleg tega človeško delo za upravljanje naprave in vzdrževanje tekočega delovanja, ni potrebno, kot v primeru fizikalno-kemijskih postopkih, in posledično lahko proces deluje avtomatizirano.

3. Učinkovitost filtracije

Parametri, ki vplivajo na učinkovitosti filtracije so vtočna raztopina, membrana in filtracijski pogoji.⁵ Tri glavne skupine pojavov v zvezi s topilom in prenosom topljenca med membransko filtracijo so polarizacija, notranji masni prenos in mašenje.⁶ Nanje lahko vplivajo spremembe naslednjih parametrov: hidrodinamika, kinetika masnega prenosa in termodinamično ravnotežje.

Glavna omejitev ultrafiltracije s prečnim tokom pri obdelavi odpadne oljne vode je nizka gostota volumskega toka pri visokih koncentracijah olja zaradi maščenja membrane, ki je lahko reverzibilno ali ireverzibilno. Mašenje membrane običajno nastaja z anorganskimi in organskimi delci, prisotnimi v odpadnih vodah. Zadržijo se na površini in v porah membrane, kar vpliva na zmanjšanje učinkovitosti (nižji pretok) s posledičnim povečanjem energetskih stroškov in stroškov čiščenja oz. zamenjave membrane.⁷

4. Modificiran indeks maščenja in stisljivost filtrnega kolača

Kopičenje trdnih delcev (mašenje) poteka v treh različnih fazah: (1) filtracija z blokiranjem (blokiranje por s trdnimi delci, katerih velikost je vsaj enaka velikosti por membrane), (2) filtracija s tvorbo nestisljivega filtrnega kolača (kontinuirno odlaganje delcev, ki tvorijo plast filtrnega kolača), in (3)

filtracija s tvorbo stisljivega filtrnega kolača (s povečevanjem debeline filtrnega kolača in hidravličnih gradientov). Trdne snovi (delci), ki jih membrana zadrži med filtracijo, pomenijo dodatno upornost membrane in zmanjšanje toka lahko opišemo z modelom upornosti v serijah.⁸ Sprva samo membrana pomeni odpornost na pretok vode in prepustnost membrane je odvisna od membranskih lastnosti, kot so debelina, velikost por in poroznost. Delci deponirani v notranjost por (blokirane por na vходу) omejuje pretok in zmanjšajo gostoto volumskega toka. Delci lahko ustvarijo filter na membrani in zato so lahko membranske pore delno ali v celoti blokirane. Standardiziran filtracijski test imenovan Membranski filtracijski indeks (ali Modificiran indeks mašenja, MFI) temelji na filtraciji s tvorbo filtrnega kolača in ga je mogoče uporabiti za model upada gostote volumskega toka ali povečanje tlaka, za vzdrževanje stalnih zmogljivosti membranskih sistemov. Na splošno velja, da manjši delci prisotni v filtrnem kolaču pomenijo višje vrednosti MFI.⁹

V tej študiji je bil membranski filtracijski indeks (MFI), standardni test za stopnjo pri kateri voda maši membranski filter, razširjen za izboljšanje in povečanje natančnosti praktično določenega MFI pri ultrafiltraciji oljnih odpadnih voda. MFI je bil grafično določen kot naklon linearnega dela krivulje, dobljene s prikazom t/V v odvisnosti od V , z enoto s/L^2 , glede na kumulativni volumen filtrata (V) in filtracijski čas (t). MFI je podan z spodnjo enačbo (1)

$$MFI = \frac{\mu \alpha C_b (1-\gamma)}{2 \Delta P A^2} \quad (1)$$

kjer je μ viskoznost filtrata (Pa s), α je povprečna specifična upornost (m/kg), c_b je vtočna koncentracija (kg/m^3), γ je del materiala, ki se sproti odstrani z membrane (-), ΔP je uporabljen transmembranski tlak (Pa) in A je membranska površina (m^2).

Podana enačba (1) temelji na Darcy-jevem zakonu in je potrebno vedeti, da je MFI veljaven tudi za stisljive filtrne kolače, saj ko je padec tlaka prevladujoč nad tvorbo kolača, je vidno linearno razmerje med t/V in V in lahko določimo vrednost MFI.⁸

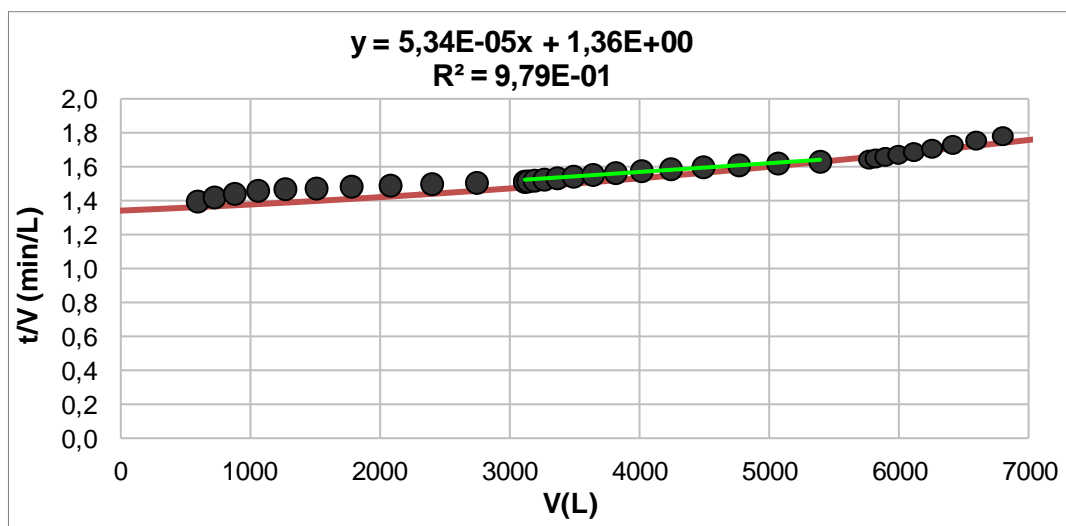
Za filtrne kolače, ki niso stisljivi, je α konstantna. Ko kolač ni stisljiv, visok ΔP povzroča visoko gostoto volumskega toka. Običajno se specifična upornost povečuje linearno z večanjem padca tlaka in je tako gostota volumskega toka konstantna (in se ne veča z zvišanjem tlaka).

5. Materiali in metode

V tej raziskavi je za praktični del bil uporabljen cevni modul s polietersulfonsko (PES) membrano (površina membrane $0,82 \text{ m}^2$) za postopek ultrafiltracije s prečnim tokom. Vtočna raztopina za filtracijo je bila oljna odpadna voda iz kovinske industrije in pri tem smo spremljali volumen filtrata. Obratovanje pilotne naprave je potekalo tri mesece pri bolj ali manj konstantnih pogojih. Vzorcem vtočne raztopine in permeatov smo merili pH, prevodnost, motnost, KPK, Fe, Al, TSS in lipofilne snovi v skladu s standardi ISO in (EPA). Tako smo lahko preučevali zadržanost posameznih parametrov.

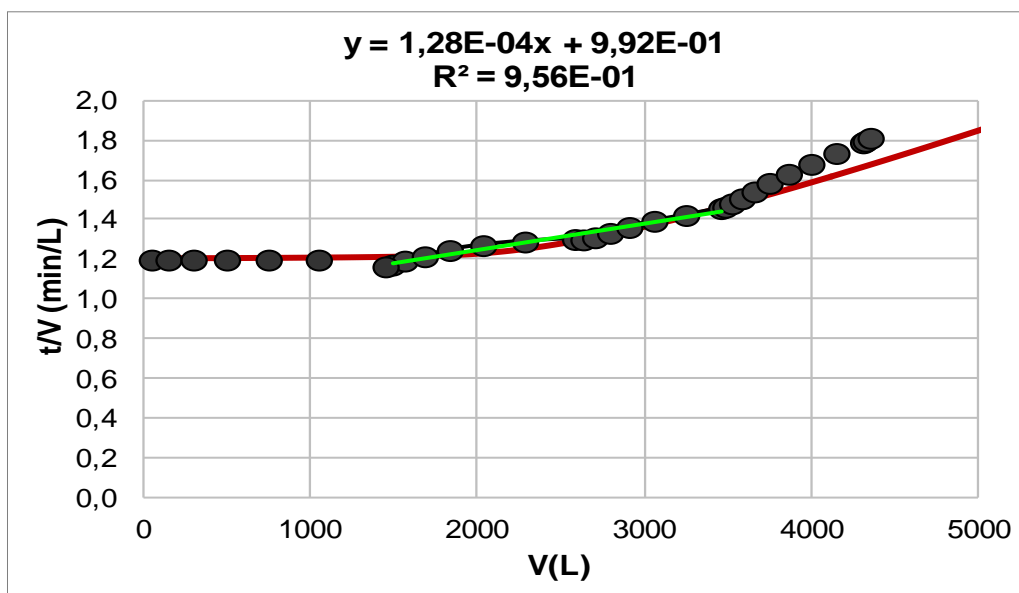
6. Rezultati in diskusija

Spodnje slike (1-3) prikazujejo grafični način določevanja MFI.



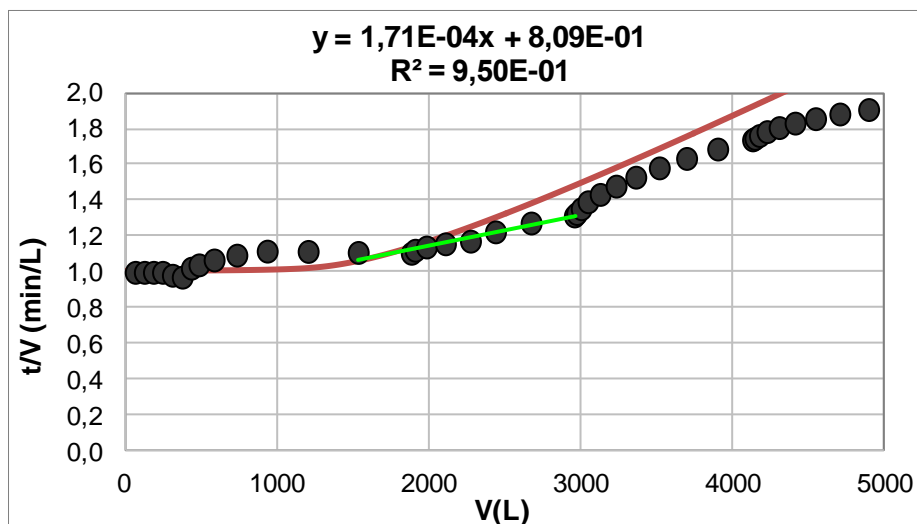
Slika 1: Prvi mesec obratovanja – t/V v odvisnosti od V .

V prvem mesecu delovanja je bilo prefiltriranih skoraj 7000 L oljne odpadne vode, kar je prikazano na sliki 1. To je bil dober primer teoretično znanih delov ob prikazovanju t/V v odvisnosti od V in določanju MFI - prva regija predstavlja blokiranje por (filtracijo z blokiranjem), ki ima veliko vpliva na upornost, druga regija predstavlja tvorbo filtrnega kolača in 3. regija predstavlja filtracijo s tvorbo stisljivega filtrnega kolača in/ali mašenje. Iz vrednosti naklona linearne drugega dela krivulje smo določili, da je MFI $5,34 \cdot 10^{-5}$. Z modeliranjem smo dosegli zelo dobro ujemanje z eksperimentalnimi vrednostmi, zato pa smo mogli iz grafičnega prikaza umakniti začetne točke, ki pomenijo blokiranje por, saj model za MFI ne zajema tega pojava.



Slika 2: Drugi mesec obratovanja – t/V v odvisnosti od V .

Tudi v drugem mesecu obratovanja smo dosegli visoko raven ujemanja eksperimentalnih in modeliranih vrednosti. Količina filtrirane oljne odpadne vode je bila manjša kot pretekli mesec. Zelena premica prikazuje naklon drugega dela krivulje in tako je bila določena vrednost MFI $1,28 \cdot 10^{-4}$. Tretji del krivulje (po 3000 L) ima zelo povišan naklon v primerjavi z vrednostjo MFI, kar kaže na visoko stopnjo zamašitve in stisljivost filtrnega kolača.



Slika 3: Tretji mesec obratovanja – t/V v odvisnosti od V .

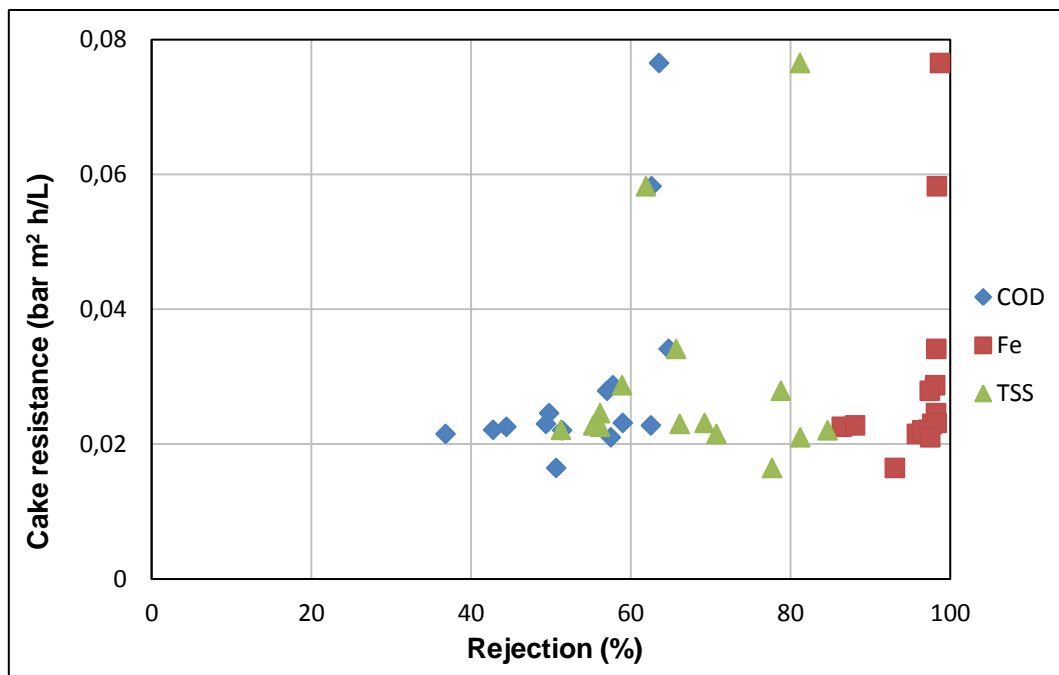
V tretjem mesecu je bilo obdelane približno 4000 L oljne odpadne vode. Iz območja linearnega dela (1500-3000 L) je bil določen MFI $1,71 \cdot 10^{-4}$. V tem primeru je opaznih nekaj neskladij med eksperimentalnimi in modeliranimi vrednostmi, kar je odraz netočnosti in neenakomernostim delovanja, prav tako pa tudi posledica 3-mesečnega neprekinjenega obratovanja. Ponovno je zelo opazen povišan naklon tretjega dela krivulje, kar kaže na postopoma vedno višjo stopnjo mašenja, pa tudi stisljivosti kolača.

7. Upornost filtrnega kolača in retenzija parametrov na vtoku

Membransko mašenje je v tesni povezavi z retenzijo topljenca, saj mašenje lahko izvira iz adsorpcije organskih snovi in adhezije delcev na površino membrane.¹⁰

Obstajata dve vrsti hidravličnih upornosti, ki se običajno pojavita pri ultrafiltraciji: membranska upornost (R_m), upornost filtrnega kolača (R_c); lahko se pojavi tudi upornost zaradi blokiranja por (R_p). Tako membrana kot tudi tanek sloj filtrnega kolača tvorita upornost za prenos topila.¹¹ V našem primeru so raziskovali povezavo med upornostjo kolača in retenzijo vtoka.

Nastal filtrni kolač na površini membrane je igral pomembno vlogo pri retenziji topljencev v vtoku, saj so bili nekateri deli topljencev adsorbirani na površino in v pore membrane.¹⁰



Slika 4: Upornost filtrnega kolača v odvisnosti od retenzije KPK, Fe, in TSS.

Iz podatkov prikazanih na sliki 4 ni mogoče videti jasnega trenda meritev. Za železove ione (Fe) bi lahko rekli, da so v veliki meri retentirani, če je upornost kolača visoka. V splošnem velja, da so bile najvišje retenzije dosežene pri najvišjih upornosti kolača. Vpliv upornosti kolača na retenzijo KPK je bila večinoma med 0,02 in 0,04, tudi če je retenzija naraščala. Retenzija narašča s časom filtracije predvsem zaradi mašenja membrane. Za TSS lahko podamo enako pojasnilo kot pri KPK.

Pri retenziji KPK je tudi pomemben tip organskega materiala (majhne molekule ali veliki delci). Podobno je pri retenziji Fe ionov, kjer je ključnega pomena, ali se le-ti adsorbirajo na delce in zato tvorijo večje molekule in tako dosežemo visoko retenzijo.

8. Zaključki

Zmanjšanje učinkovitosti membran zaradi mašenja je ena od glavnih ovir pri ekonomskem razvoju membranskih procesov za uporabo na področju vode in ravnanja z odpadnimi vodami.¹² Pri obdelavi oljnih odpadnih voda je prisotnost mašenja neizogiben pojav, predvsem zaradi vsebnosti KPK, olj, TSS, Fe itd.

Ultrafiltracija je primerna metoda za obdelavo oljnih odpadnih voda, kar lahko potrdimo z visoko stopnjo retenzije KPK, TSS in Fe. Vendar pa je bilo potrebno med obratovalnimi meseci membrano učinkovito kemično očistiti zaradi visoke stopnje mašenja.

Kot je prikazano na slikah 1-3 so bile vse vrednosti MFI zelo blizu in v vseh treh je prišlo do tvorbe stisljivega kolača. Pomembno je izpostaviti naraščajoče vrednosti MFI po mesecih, kar kaže na rast plasti stisljivega filtrnega kolača in tudi stopnje mašenja. Dobro ujemanje med eksperimentalnimi in modelnimi vrednostmi potrjuje primernost modela in dobre rezultate. Korelacija med upornostjo filtrnega kolača in retenzijo posameznih parametrov ni podala jasnih teženj, saj so bile upornosti filtrnega kolača v enakem obsegu za vse parametre, tudi če se je njihova retenzija povečala.

V nadaljnjih raziskavah čiščenja oljnih odpadnih voda, bi bilo bolje uporabiti keramične ali modificirane membran za doseganje nižje stopnje mašenja.

Reference

- 1 Srijaroonrat P. Julien E. Aurelle Y. Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing. *Journal of Membrane Science* 1999; 159: 11-20
- 2 Neoman N. L. Recent development in Separation science. Vol. VII, CRC Press, 1982
- 3 Salahi A. Gheshlaghi A. Mohammadi T. Madaeni SS. Experimental performance evaluation of polymeric membranes for treatment of an industrial oily wastewater. *Desalination* 2010; 262: 235 - 242
- 4 Cheryan M., Rajagopalan N. Membrane processing of oily streams. *Wastewater treatment and waste reduction. Journal of membrane science* 1998; 151: 13-28
- 5 Bhavé RR. *Inorganic Membrane Synthesis, Characteristics and Applications*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1991: 83-88, 139-140
- 6 Merin U., Daufin G. Cross-flow microfiltration in the dairy-industry - state-of-the-art. *Food and science technology* 1990; 70: 281-291
- 7 Ohya H. Kim JJ. Chinen A. Aihara M. Semenova SI. Negishi Y. Mori O. Yasuda M. Effects of pore size on separation mechanisms of microfiltration of oily water, using porous glass tubular membrane. *Journal of Membrane Science* 1998, 145: 1 - 14
- 8 Dillon P., Pavelic P., Massmann G. et al. Enhancement of the membrane filtration index (MFI) method for determining the clogging potential of turbid urban stormwater and reclaimed water used for aquifer storage and recovery. *Desalination* 2001; 140: 153-165
- 9 Boerlage S.F.E., Kennedy M.D., Dickson M.R. et al. The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane. *Journal of membrane science* 2002; 197: 1-21
- 10 Chang I.S., Bag S.O., Lee C.H. Effects of membrane fouling on solute rejection during membrane filtration of activated sludge *Process Biochemistry* 2001; 36: 855–860.
- 11 Kaushik Nath, *Membrane separation processes*, Eastern Economy Edition.
- 12 Huifeng Shan, *Membrane fouling during the microfiltration of primary and secondary wastewater treatment plant effluents*. University of Pittsburgh 2004